

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Kunio Maruyama, et al.
Serial No.: Not Yet Known
Filed : Herewith
For : POLYMER GEL ELECTROLYTE COMPOSITION AND METHOD OF
PRODUCING THE SAME

1185 Avenue of the Americas
New York, New York 10036
April 19, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF EARLIER FILED FOREIGN
APPLICATION AND CLAIM TO PRIORITY PURSUANT TO 35 U.S.C. §119

Applicants submit herewith a certified copy of Japanese Patent Application No. 2001-322319, filed in Japan on October 19, 2001, cited in Applicant's Declaration pursuant to 37 C.F.R. §1.63.

Applicants hereby claim the benefit of the October 19, 2001 filing date pursuant to 35 U.S.C. §119 and 37 C.F.R. §1.55(a).

Respectfully submitted,



John H. White
Registration No. 28,678
Attorney for Applicants
Cooper & Dunham LLP
1185 Avenue of the Americas
New York, New York 10036
(212) 278-0400

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年10月19日
Date of Application:

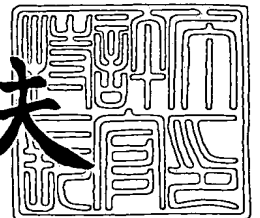
出願番号 特願2001-322319
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2001-322319]

出願人 シロウマサイエンス株式会社
Applicant(s): 富士重工業株式会社
ケミプロ化成株式会社
三井物産株式会社
小山 昇

2003年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000104838

【提出日】 平成13年10月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/10
H01M 10/40
H01B 1/06
C08L 31/02
C08K 3/24

【発明の名称】 ポリマーゲル電解質組成物およびその製造法

【請求項の数】 21

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市益野町 4 3 2 番地の 7

【氏名】 丸山 國男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市東町 3 丁目 8 番 2 8 号 大都マンション
1 0 6 号室

【氏名】 宮川 慎二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市山下 7 6 0 番地の 1 若宮ハイツ 1 4 号
棟 5 0 3 号室

【氏名】 山口 秀一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都武蔵野市吉祥寺東町 3 丁目 1 0 番 7 号

【氏名】 小山 昇

【特許出願人】

【識別番号】 000234627

【氏名又は名称】 シロウマサイエンス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005348

【氏名又は名称】 富士重工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 394013644

【氏名又は名称】 ケミプロ化成株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005913

【氏名又は名称】 三井物産株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 599037366

【氏名又は名称】 小山 昇

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911611

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマーゲル電解質組成物およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水系溶媒中の電解質溶液を内包する 3 次元架橋構造の架橋ポリマーネットワークマトリックスと該架橋ポリマーネットワークマトリックス内に包含される非架橋ポリマーを含み、該非架橋ポリマーが、(a) エチレン単位および／またはプロピレン単位と、(b) 一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含むことを特徴とするポリマーゲル電解質組成物。

【請求項 2】 該非架橋ポリマーを 1 重量部、該架橋ポリマーマトリックスを 0.1 ～ 2 重量部、該電解質溶液を 3 重量部以上の割合で含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 該ポリアルキレングリコールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、またはポリエチレン／プロピレングリコールであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 該非架橋ポリマーが、第 3 の共重合性モノマー単位を 30 モル％以下の割合でさらに含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】 該非架橋ポリマーが、エチレン単位および／またはプロピレン単位と不飽和カルボン酸単位を含む前駆体ポリマーに一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコール化合物を反応させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】 該非架橋ポリマーが、約 2,000 ～ 800,000 の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】 該非架橋ポリマーが、該エチレン単位および／またはプロピレン単位を 50 ～ 95 モル％の割合で含有することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】 該架橋ポリマーマトリックスが、ビニル基、エポキシ基、ア

ミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシル基、メチロール基、カルボキシル基およびイソシアナート基からなる群の中から選ばれる反応性官能基を2個以上有する架橋性モノマーにより構成されたことを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】 該電解質溶液が、電解質を0.1～3モル／リットルの割合で含有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】 非水系溶媒が、炭酸エステル、ラクトン、スルホラン、N-メチルピロリドンおよびトリメチルホスフェートからなる群の中なら選ばれる少なくとも1種の非プロトン性溶媒であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 (a) エチレン単位および／またはプロピレン単位と、(b) 一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含む非架橋ポリマーを非水系溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加してなる反応混合物を、該架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供することを特徴とするポリマーゲル電解質組成物の製造方法。

【請求項12】 該反応混合物が、該非架橋ポリマーを1重量部、該架橋ポリマーマトリックスを0.1～2重量部、該電解質溶液を3重量部以上の割合で含むことを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 該非架橋ポリマーが、該エチレン単位および／またはプロピレン単位を50～95モル％の割合で含有することを特徴とする請求項11または12に記載の組成物。

【請求項14】 該非架橋ポリマーとして、エチレン単位および／またはプロピレン単位と不飽和カルボン酸単位を含む前駆体ポリマーを一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりエステル化させることによって生成されたものを用いることを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項15】 該エステル化を、該前駆体ポリマー中の未反応カルボン酸がアクリル酸換算で5重量％以下となるまで行うことを特徴とする請求項14に

記載の製造方法。

【請求項 1 6】 該エステル化後の未反応ポリアルキレングリコールをその含有量が 1 0 重量%以下となるように除去した後当該非架橋ポリマーを使用することを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の製造方法。

【請求項 1 7】 架橋性モノマーを加熱、紫外線照射または電子線照射により架橋重合させることを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 1 8】 (a) エチレン単位および／またはプロピレン単位と、(b) 一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含む非架橋ポリマーを非水系溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加してなる反応混合物を基材に適用し、該架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供し、該基材と一体化されたポリマーゲル電解質組成物を得ることを特徴とするポリマーゲル電解質組成物の製造方法。

【請求項 1 9】 該基材が、多孔質薄膜からなり、該反応混合物が該多孔質薄膜に含浸されることを特徴とする請求項 1 8 に記載の製造方法。

【請求項 2 0】 該基材が、シート状に成形された電極材料からなることを特徴とする請求項 1 8 に記載の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のポリマーゲル電解質組成物を有する電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリマーゲル電解質組成物およびその製造法に係り、さらに詳しくは、電解質溶液を含む 3 次元架橋構造の架橋ポリマーネットワークマトリックスとこのマトリックスに包含された非架橋ポリマーにより構成されるポリマーゲル電解質組成物およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

リチウム二次イオン電池、エレクトロクロミックデバイス、湿式光電池、コンデンサ、電気二重層キャパシタ、センサ等の電気化学デバイスには、これを機能させるために電解質が必要である。しかしながら、電解質が液状であると、液漏れや短絡事故に起因するトラブルを防止するために、電解質液を嚴重に封入したり、衝撃による事故を防ぐための強固なケーシングが必要となり、電気化学デバイスの軽量化、薄型化が困難である。そこで、電解液を固形化する試みが盛んに行われており、例えば、固体電解質を使用した全固体型ポリマー電池が提案されている（例えばElectrochimica Acta, 40 (13-14), 2177, 1995）。しかしながら、固体電解質は、イオン伝導性が劣り、常温以下では実用的な性能を有するデバイスが得られにくい。

【0003】

そこで、ポリマー膜を電解質液で膨潤させたゲルを用いることにより、電解液の漏洩を防ぐとともに、イオン伝導率も改善したいいわゆるゲル型ポリマー電解質を用いた電池が開発され、携帯電話やパソコン等に多用されるようになっている（例えば、米国特許第5, 418, 091号、「電気化学」53(8), 619 (1985)）。これまでに、かかるゲル型ポリマー電解質として、ポリアクリロニトリル（PAN）系ポリマー（特開平4-306506号公報、特開平7-45271号公報）、ポリエチレンオキシド（PEO）系ポリマー（特開昭62-285954号公報、特開平6-68906号公報）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）系ポリマーを用いたポリマーゲル電解質が主に開発されている。さらに、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のフィルムをゲル電解質に利用することも提案されている（例えば米国特許第5, 418, 091号）。

【0004】

しかしながら、これらのポリマーゲル電解質は、いずれも、耐熱性やイオン伝導性の点でなお満足すべきものではなく、またPVDFのように多量のハロゲン元素を含有するものは、電池を焼却処分する際に、フッ化水素等の発生に伴う環境問題を生じるおそれもある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

例えば電池のエネルギー密度を増大させるためには、より薄くより小型化した電池の出現が要望されているが、そのためには、その目的を達成することのできる新たな高性能材料の開発やその材料を効率よく製造する技術の開発が必須である。例えば、高速で充放電するためには、イオン伝導性が高く、より薄く加工ができる膜状のゲル電解質が必要となる。また電解液の漏洩を防止するためには、高温でも液状にならず、高温でも形状が保持できる耐熱性の高いゲル膜が必須である。また、光が関係したデバイスでは、電解質膜の透明性が必須である。

【0 0 0 6】

したがって、本発明の目的は、イオン伝導性が高く、耐熱性に優れ、かつ透明性のあるポリマーゲル電解質組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、架橋性モノマーから構成された3次元構造を有するネットワークの中に所定の非架橋ポリマーを絡み合せていわゆるセミIPN（Interpenetration Polymer Network）型ゲルと称されるゲル構造物を構築することにより、イオン導電性と耐熱性に優れたポリマーゲル電解質組成物が得られることを見いだした。本発明はこの知見に基づく。

【0 0 0 8】

すなわち、本発明の第1の側面によれば、非水系溶媒中の電解質溶液を内包する3次元架橋構造の架橋ポリマーネットワークマトリックスと該架橋ポリマーネットワークマトリックス内に包含される非架橋ポリマーを含み、該非架橋ポリマーが、（a）エチレン単位および／またはプロピレン単位と、（b）一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含むことを特徴とするポリマーゲル電解質組成物が提供される。

【0 0 0 9】

本発明の第2の側面によれば、（a）エチレン単位および／またはプロピレン単位と、（b）一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含む非架

橋ポリマーを非水系溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加してなる反応混合物を、該架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供することを特徴とするポリマーゲル電解質組成物の製造方法が提供される。

【0010】

本発明の第3の側面によれば、(a) エチレン単位および／またはプロピレン単位と、(b) 一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含む非架橋ポリマーを非水系溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加してなる反応混合物を基材に適用し、該架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供し、該基材と一体化されたポリマーゲル電解質組成物を得ることを特徴とするポリマーゲル電解質組成物の製造方法が提供される。

【0011】

また、本発明によれば、本発明のポリマーゲル電解質組成物を有する電気化学デバイスも提供される。

【0012】

本発明において、いうまでもなく、エチレン単位とは、エチレンモノマーから誘導された（繰り返し）単位であり、プロピレン単位とは、プロピレンモノマーから誘導された（繰り返し）単位であり、不飽和カルボン酸単位とは、不飽和カルボン酸モノマーから誘導された（繰り返し）単位である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳しく説明する。

本発明のポリマーゲル電解質組成物は、非水系溶媒中の電解質溶液を内包する3次元架橋構造の架橋ポリマーネットワークマトリックスとこのマトリックス内に包含される非架橋ポリマーを含むものである。

【0014】

本発明において、非架橋ポリマーは、(a) エチレン単位および／またはプロピレン単位と、(b) 一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含

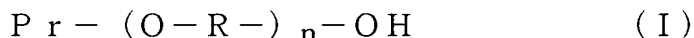
む。

【0015】

非架橋ポリマー中の単位 (b) を提供する不飽和カルボン酸には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、モノメチルマレイン酸、モノエチルマレイン酸、モノメチルイタコン酸、モノエチルイタコン酸等の分子中に 1 個の不飽和結合を有するカルボン酸 (モノカルボン酸、ジカルボン酸等) が含まれるが、エチレンおよび／またはプロピレンと共重合可能なカルボン酸であればこれらに限定されるものではない。これらのカルボン酸は単独でも 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0016】

単位 (b) において、不飽和カルボン酸のカルボキシル基は、両末端ヒドロキシル基のうち一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりエステル化されている。かかるポリアルキレングリコールは、下記式 I :



(ここで、Pr は、保護基、R は、アルキレン基、n は、1 以上の整数) で示すことができる。アルキレン基としては、エチレン、プロピレンおよびそれらの組み合わせを例示することができる。n は、1 ~ 50 であることが好ましく、2 ~ 12 であることが特に好ましい。ポリアルキレングリコールの例を挙げると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコールである。これらポリアルキレングリコールの一方の末端ヒドロキシル基は、それ自体よく知られているエーテル化、エステル化、ウレタン化等の手法により保護することができる。

【0017】

上記非架橋ポリマーにおいて、単位 (a) と単位 (b) の組成比は、目的とするポリマーゲル電解質組成物の耐熱性やイオン伝導性等の要求レベルにより一義的には決定できないが、エチレンおよび／またはプロピレン含有量が約 50 ~ 95 モル% の範囲が好適である。エチレンおよび／またはプロピレン含有量が 50 モル% 未満であると、得られる非架橋ポリマーの軟化温度が低くなり、常温ではガム状もしくはペースト状となってハンドリングが困難となる場合がある。他方

、エチレン含有量が 9 5 モル%を超えると、得られる非架橋ポリマーの非水系溶媒に対する溶解性が乏しくなり、非架橋ポリマーの溶液を調製することが困難となる場合がある。

【 0 0 1 8 】

上記非架橋ポリマーは、その特性やハンドリングを妨げない範囲で他の共重合性モノマーを第 3 成分として含有することができる。そのような第 3 の共重合性モノマーとしては、酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等の（メタ）アクリレート化合物が例示される。その他、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン等のビニル化合物等も挙げられるが、共重合可能なものであればこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

これらの第 3 成分を共重合させることにより得られる非架橋ポリマーは、電解質の溶媒、すなわち非水系溶媒に対する溶解性が改善され、特性が向上する場合があるが、第 3 成分を余り多くすると得られるポリマーの軟化温度が下がることが多いので、第 3 成分の共重合の割合は、通常 3 0 モル%以下が好適である。

【 0 0 2 0 】

本発明の非架橋ポリマーの分子量は特に限定されるものではないが、一般的には、重量平均で 2 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 程度のものである。分子量が高いとポリマーゲル電解質組成物中の非架橋ポリマー成分の含有率を下げるできるので好都合であるが、高分子量の重合体は得られにくいことや、後に説明するエステル化により製造することが容易ではないこと等を考慮すると、分子量は 4 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 程度が実用的であり、特に 4 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲が好適である。本発明においては、以下詳述するポリマーゲル電解質組成物の製造の際に、ハンドリングし易い粘度の非架橋ポリマー溶液を調製するために分子量の異なる 2 種以上の非架橋ポリマーを配合して非水系溶媒に溶解することもできる。

【0 0 2 1】

本発明の非架橋ポリマーは、まず、エチレンおよび／またはプロピレンと上記不飽和カルボン酸（またはその無水物）を場合に依じて上記第3の共重合性モノマーとともに共重合させて予め得られた共重合ポリマー（前駆体ポリマー）を上記一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコール（片末端保護ポリアルキレングリコール）と反応させて、前駆体ポリマー中のカルボキシル基を片末端保護ポリアルキレングリコールによりエステル化することにより製造することができる。ここで使用するポリアルキレングリコールは、上記前駆体ポリマー鎖間の橋架けを防止するためにその一方の末端ヒドロキシル基が上記の如く保護されている必要がある。

【0 0 2 2】

エチレンおよび／またはプロピレンと不飽和カルボン酸および場合に依じて追加する第3の共重合性モノマーとの共重合反応は、ごく普通の共重合反応であり、当業者によく知られている反応である。また、得られた共重合ポリマーと片末端保護ポリアルキレングリコールとの反応も通常のエステル化方法により行うことができる。例えば、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒の存在下に共重合ポリマーと片末端保護ポリアルキレングリコールとを例えば80～160℃の温度で7～40時間反応させることができる。

【0 0 2 3】

上記エステル化を経て調製される本発明の非架橋ポリマー中の未反応（残存）カルボン酸の量は、少ないほど好ましい。非架橋ポリマー中の未反応カルボン酸量がアクリル酸換算で非架橋ポリマー全重量の5%を超えると、イオン伝導性が低くなり、特性の経時変化が著しくなり、充放電特性に優れたポリマーゲル電解質組成物が得られ難い傾向にある。そこで、上記エステル化反応の際に、エステル化率を向上させて未反応カルボン酸量を減少させるために、前駆体ポリマー中のカルボン酸と等モル以上の片末端保護ポリアルキレングリコールを使用し、比較的長時間反応させることが好ましい。この反応後に残存する未反応の片末端保護ポリアルキレングリコールは少ないほど好ましく、得られる非架橋ポリマー中のその含有量は、少なくとも10重量%以下であることが好ましい。10重量%

を超える量の未反応の片末端保護ポリアルキレングリコール化合物が残存する非架橋ポリマーを用いた場合は、イオン伝導性が低く、ゲル電解質と正極材または負極材との界面抵抗が高く、充放電特性の安定性が乏しく、良好な二次電池を製作することができない場合がある。なお、未反応の片末端保護ポリアルキレングリコールは、水その他、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類による洗浄により除去することができる。この洗浄後のポリマーの乾燥を用意するためには、低沸点アルコールを用いるのが好適である。

【0024】

なお、本発明において、非架橋ポリマー中の未反応（残存）カルボン酸量は、アルカリ滴定により求めた水素イオン量から $-COOH$ 量を算出し、アクリル酸として未反応カルボン酸量を見積もったものであり、

$$\text{未反応カルボン酸量 (\%)} = (-COOH \text{ 量 (モル)} \times 72 / 45$$

として算出される（ここで、「72」は、アクリル酸の分子量であり、「45」は、 $-COOH$ の分子量である）。

【0025】

本発明のポリマーゲル電解質組成物において3次元架橋構造の架橋ポリマーネットワークマトリックスは、架橋性モノマーの架橋重合により得られる。架橋性モノマーは、加熱、紫外線照射または電子線照射等により反応し、3次元架橋構造を有するポリマーとなるものである。そのような架橋性モノマーとしては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、イミド基、水酸基、メチロール基、カルボン酸基、イソシアナート基等の反応性官能基を1分子当たり2個以上含有する化合物を例示することができる。架橋性モノマー1分子に含有される2個以上の反応性官能基は、同種であっても、異種であってもよい。

【0026】

1分子中に2個以上の反応性官能基を有する架橋性モノマーの具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサン

ジオールジメタクリレート、1, 9-ジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリントリメタクリレート、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メタクリロイルエチルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4-トルエンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリメチロールメラミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

本発明のポリマーゲル電解質組成物において架橋ポリマーネットワークマトリックスに内包される電解質溶液は、電解質を非水系溶媒中に溶かした溶液である。

【0028】

電解質としては、リチウム二次電池用には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 等の無機化合物のリチウム塩や $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 等の有機フッ素リチウム塩が、そしてコンデンサやキャパシタ用には、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩、モノメチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロホ

ウ酸塩等の第4級アンモニウム塩が、好適に使用されるが、これらに限定されるものではなく、電解コンデンサ用としては、ジカルボン酸のアンモニウム塩が使用される場合もある。

【0029】

非水系溶媒は、電解質ばかりでなく、上記非架橋ポリマーおよび架橋性モノマーをも溶解し得る溶媒である。そのような非水系溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等の炭酸エステルその他に、場合によってはエチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のエーテル化合物の、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、スルホラン、アジポニトリル、グルタロニトリル、N-メチルピロリドン、トリメチルホスフェート等の単独または2種以上の混合溶媒が推奨される。コンデンサ、キャパシタ等の場合には、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル化合物を単独もしくは他の溶媒と混合して使用することもある。非水系溶媒は、水分含有量が1000ppm以下であることが好ましい。

【0030】

非水系溶媒中の電解質の濃度は、電解質の種類や目標とするイオン伝導性のレベルを勘案して決定されるが、およそ0.1～3モル／リットル、好ましくは0.5～2モル／リットルの範囲である。

【0031】

本発明のポリマーゲル電解質組成物は、上記非架橋ポリマーを非水系溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加して反応混合物を調製し、この反応混合物を、架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供することによって製造することができる。なお、このポリマーゲル電解質組成物の製造は、大気中の水分の吸湿による悪影響を防止するために、外気を遮断した状態で、または露点が-40℃以下の乾燥した雰囲気中で行うことが好ましい。

【0032】

架橋性モノマーの架橋重合に際しては、加熱重合法、紫外線照射重合法、電子線照射重合法等を用いることができる。その際、重合反応後のゲル組成物中リチウム以外の金属や多量の無機イオン、多量の触媒残渣が含まれないように重合触媒もしくは反応促進剤を選択することが好ましい。このような観点から、工業的には、過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾビス系触媒のように、金属イオンや無機塩類を含まない重合触媒を用いて熱重合する方法、または電子線照射、紫外線照射等方法で重合することが推奨される。重合触媒の使用量は、触媒の種類や目標とする分子量の大小によって異なるので一概には規定できないが、架橋性モノマーの総量に対して 0. 0 1 ~ 5 重量%が好適な範囲である。

【 0 0 3 3 】

本発明において、非架橋ポリマー：電解質溶液：架橋性モノマーの重量比は、1 : 3 以上 : 0. 1 ~ 2 であることが最も好ましい。非架橋ポリマーと電解質溶液の重量比が、1 : 3 未満のように非水系溶媒が少ない場合は、得られるポリマーゲル電解質組成物中の非架橋ポリマーの割合が高くなり、ゲル組成物が脆化し、柔軟性が不足するために薄い膜状のゲル化物は割れやすくなり、安定な膜が得られないことがある。また、架橋性モノマーの割合が非架橋ポリマー 1 重量部に対し 0. 1 重量未満の場合には、熱安定性の高いポリマーゲル電解質組成物が得られない場合があり、他方架橋性モノマーの割合が非架橋ポリマー 1 重量部に対し 2 重量部を超えると、得られるゲル組成物が脆化し、柔軟性のある実用的な薄い膜状のゲル組成物は得られ難い場合がある。非架橋ポリマーと電解質溶液の重量比率の好適範囲は、非架橋ポリマーの分子量によって大きく変化し、一義的に決めることはできないが、分子量が 5, 0 0 0 程度のものでは、1 : 3 ~ 2 0、分子量 1 0 0, 0 0 0 程度のものでは、1 : 5 ~ 5 0 が適切である。

【 0 0 3 4 】

このようにして製造された本発明のポリマーゲル電解質組成物は、架橋性モノマーから構築された 3 次元構造を有するネットワークの中に、分子間に化学結合（架橋構造）を持たない非架橋ポリマーが絡み合った構造を有するいわゆるセミ（semi）IPN 型ゲルと称されるゲル構造物となる（新高分子実験学、第 4 巻、

高分子の合成・反応（３）、１９３－１９５頁、高分子学会編、共立出版発行（１９９６年）参照）。

【００３５】

本発明のポリマーゲル電解質組成物は、このようにセミＩＰＮ型のゲル構造を有するために、ポリマーを溶媒に溶解した後冷却して得られるいわゆる物理ゲルに比較して格段に優れた耐熱性を有し、８０℃以上に加熱しても溶液状態に戻ることがなく、形状変化もなく、通常の二次電池の使用状態では電解質溶液の漏洩の恐れは全くない。ポリマーゲル電解質組成物中の非架橋ポリマーの含有量や架橋性モノマーの添加量によって、ゲルの熱安定性は広範囲に変化させることが可能であるが、実用的には８０℃に加熱した場合でもゲル固形物が、形状を維持できるだけの熱安定性があれば十分である。

【００３６】

本発明によれば、上記非架橋ポリマーを非水系溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加してなる反応混合物を基材に適用した後、その反応混合物を、上に述べたように架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供することにより、本発明のポリマーゲル電解質組成物を基材と一体化された状態（複合体の状態）で得ることができる。この方法は、ポリマーゲル電解質組成物の生成（架橋性モノマーの架橋重合）と同時に複合体を製造し得るものであり、工業的にきわめて有利である。

【００３７】

上記基材としては、不織布、多孔質フィルム等の多孔質薄膜を使用することができる。その場合、上記反応混合物を均一かつ十分に多孔質薄膜に含浸させるために、減圧下で多孔質薄膜を脱気してから含浸させるいわゆる減圧含浸法、または真空含浸装置を用いて連続的に脱気と含浸を同時に行う方法、または脱気・含浸と加圧を数回行うことにより均一に含浸させる方法等を用いることが好ましい。これらの含浸方法を用いることにより、多孔質薄膜と一体となったより均質なポリマーゲル電解質組成物が得られる。

【００３８】

あるいは、基材として、シート状基材、例えばシート状正極材料または負極材

料を用いることもできる。その場合、シート状正極材料または負極材料の表面に上記反応混合物を所定の厚さ（例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\text{mm}$ ）に塗布した後、架橋モノマーの架橋重合反応を行う。こうして、本発明のポリマーゲル電解質組成物の薄膜がシート状基材に強固に接着・一体化した複合体が得られる。

【0039】

また、上記のように反応混合物を含浸させた多孔質薄膜と上記シート状基材とを接触させた状態で架橋性モノマーの架橋重合を行うと、反応混合物が多孔質薄膜中でポリマーゲル組成物に変換されるとともに多孔質薄膜とシート状基材とが強固に接合した複合物が得られる。

【0040】

さらに、正極材シートと多孔質薄膜からなるセパレータと負極材シートとを組み合わせ、電池構造を予め作製し、この電池構造の多孔質薄膜（セパレータ）に上記反応混合物を含浸させた後、架橋性モノマーを架橋重合させることにより、きわめて簡便に二次電池を製造することができる。

【0041】

本発明のポリマーゲル電解質組成物は、従来のゲル電解質にはない優れた高いイオン伝導性や安定した充放電特性を発揮できる。また、本発明のポリマーゲル電解質組成物は、柔軟で、均質であり、ハンドリングが容易であるとともに接着性にも優れている。

【0042】

また、本発明のポリマーゲル電解質組成物は透明であり、光透過性である。したがって、本発明のポリマーゲル電解質組成物は、リチウム二次イオン電池のような電池ばかりでなく、コンデンサ、電気二重層キャパシタ、湿式光電池、センサ、エレクトロクロミック素子等の表示デバイス用の電解質として好適に使用することができる。なお、透明性の観点からは、単位（a）としては、エチレン単位の方が好ましい。

【0043】

【実施例】

以下、代表的な実施例および比較例をもって、本発明をさらに具体的に説明す

るが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は、別段の指摘がない限り、重量による。

【 0 0 4 4 】

まず、以下の実施例および比較例で用いた評価法を記載する。

< ゲル膜の耐熱性評価 >

厚さ 3 0 0 μ m で、約 2 . 5 \times 2 . 5 c m 角のゲル膜を、ガラス製のシャーレに入れ、蓋をした後、8 0 $^{\circ}$ C に設定した熱風循環式の恒温槽内で加熱する。1 時間後にゲル膜を取り出し、その形状変化を観察して、耐熱性のレベルを下記の 3 段階で評価する。

良：加温の前後でゲル膜の形状変化が見られないもの（加熱によるわずかな膜の収縮は評価の対象としない）。

可：加熱により、ゲル膜が一部溶解もしくは僅かにゲルと溶液とに相分離しているもの。

不良：加熱によりおよそ半分以上が溶解もしくはゲルと溶液との相分離が目立つもの。

【 0 0 4 5 】

< ゲル膜の柔軟性評価 >

厚さ 3 0 0 μ m のゲル膜を、厚さ 3 0 μ m のアルミニウム箔の上に載置し、これをアルミニウム箔とともに角度 9 0 度まで曲げた後、再び元に戻し、曲げた個所に亀裂が生じているかどうかを観察し、柔軟性を下記の 3 段階で評価する。

良：亀裂の発生がなく、折れ目もほとんど目立たないもの。

可：亀裂の発生はないが、折れ目が明瞭なもの。

不良：亀裂が発生するもの。

【 0 0 4 6 】

< 電気化学特性の評価 >

厚さ 1 0 0 μ m、3 \times 3 c m 角の金属リチウム箔の上に、厚さ 3 0 0 μ m、3 . 5 \times 3 . 5 c m の角形テフロン製のスペーサー（中央に 2 \times 2 c m の穴をあけたもの）を置き、この中央の穴の中に厚さ 3 0 0 μ m のゲル膜をセットし、その

上に同様の金属リチウム箔を重ね、この両面に集電体として厚さ $100\ \mu\text{m}$ のステンレス (SUS304) 箔を張り合わせる。この両面に厚さ 2 mm のガラス板を重ね、これをクリップで固定する。こうして組み立てた評価用セルに、リード線を取りつけ、電気化学特性を測定する。なお、評価用のセルの組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス内で実施する。

【0047】

ゲル膜の伝導度および抵抗値の評価は、ソーラトロン社製のモデル 1287 + 1250 型の交流インピーダンス測定装置を用いて 5 mV の交流電圧を印加して行う。測定は、 20°C で行い、 0.005 Hz から 65 kHz までの周波数領域での交流インピーダンス応答を計測し、その結果からバルク抵抗、リチウムとゲル膜界面の抵抗および伝導度の値を求める。

【0048】

また、 20°C で、反転電圧 $\pm 0.5\text{ V}$ 、電位走引速度 $10\text{ mV}/\text{sec}$ のサイクリックボルタンメトリーの測定を行い、5 サイクルごとに交流インピーダンスの測定を行う。

【0049】

実施例 1 ～ 4 および比較例 1

A. Hallden らが J. Appl. Poly. Sci., vol 75, 316-326 (2000) に報告した方法に準拠して、エチレンとアクリル酸のモル比が $90:10$ であり、重量平均分子量が約 $50,000$ のエチレン/アクリル酸共重合体に片末端メチル化ポリエチレングリコール (重合度 $n=9$) を反応させてエチレン/アクリル酸共重合体のアクリル酸部位をエステル化した。ついで、未反応の片末端メチル化ポリエチレングリコールを除去するために、得られたポリマーを 30°C のエタノールで 5 回抽出処理し、非架橋ポリマー (非架橋ポリマー PA) を得た。エタノール抽出後の非架橋ポリマー PA を 50°C で 5 時間減圧乾燥した。乾燥後の非架橋ポリマー PA 中の未反応アクリル酸含有量は 3% 、未反応片末端メチル化ポリエチレングリコール含有量は 3% であった。

【0050】

乾燥した非架橋ポリマー PA 7.5 g を、エチレンカーボネートとプロピレン

カーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に支持電解質として 1 モル濃度の割合で LiBF_4 を溶解した電解質溶液（電解質溶液 EA）92.5 g に加え、70℃で 1 時間加熱攪拌して溶解し、ポリマー溶液（ポリマー溶液 SA）を得た。

【0051】

このポリマー溶液 SA と架橋性モノマーとして重合度（n）が 9 のポリエチレングリコールのジアクリレート（以下、架橋性モノマー MA という）および重合触媒としてベンジルジメチルケタール（BDK）とを表 1 に示す割合で混合し、5 種類の反応混合物を調製した（実施例 1～5）。

【0052】

ハンドコーター（手動の塗工装置）を用いて、厚さ約 3 mm のテフロン製シートの上に、スパーサーとして厚さ 300 μm のシリコンゴム棒を置き、この中に各反応混合物を流した。こうしてテフロンシートの上に 300 μm の厚さに塗工した反応混合物の上部から、360 nm にピークを有する紫外線を 15 分間照射して架橋性モノマーの架橋重合を行った。この際の紫外線強度を紫外線照度計（オーク製作所製 UV-MO2-35 型）で測定したところ、10 mW/cm² であった。このようにして、5 種類の膜状のポリマーゲル電解質組成物（ゲル膜）（実施例 1～5）を得た。

【0053】

一方、比較例 1 として、非架橋ポリマー PA 2 g と電解質溶液 EA 8 g を混合して、100℃に加熱して溶解させたものを、実施例 1 と同様に塗工して厚さ 300 μm に成型し、これを室温まで冷却して、ゲル膜を調製した。

【0054】

なお、実施例 1～5 および比較例 1 のゲル膜の調製は、すべて露点が -50℃ のドライルームの中で実施した。

【0055】

これらのゲル膜を上述した評価法により、電気化学特性（イオン伝導度）、耐熱性、柔軟性を評価した。結果を表 1 に併記する。

【0056】

表 1 に示す結果から明らかなように、本発明に係る実施例 1～5 のゲル膜は、

80℃に加熱しても溶解も、相分離も認められず、優れた耐熱性を示すとともに、高いリチウムイオン伝導度を有する透明なゲル膜であった。

【0057】

一方、比較例1のゲルは架橋構造を有しない物理ゲルのために、80℃に加熱すると溶液状態になり、著しく耐熱性の劣るものであった。

【0058】

【表1】

	非架橋ポリマー溶液SA (g)	架橋性モノマーMA (g)	BDK (g)	イオン伝導度 (mS/cm)	耐熱性	柔軟性
実施例1	10	0.25	0.01	3.5	可	良
実施例2	10	0.5	0.02	3.2	良	良
実施例3	10	0.75	0.03	3.1	良	良
実施例4	10	1.0	0.04	2.8	良	良
実施例5	10	1.5	0.06	2.3	良	可
比較例1	10	なし	なし	1.7	不良	可

【0059】

実施例6～15および比較例2～6

乾燥した非架橋ポリマーPAを電解質溶液EAに溶解して、非架橋ポリマーPA濃度3～33%（非架橋ポリマーPA／電解質溶液EA＝3／97～33／67重量比）のポリマー溶液を調製した。表2に示すように、これらのポリマー溶液と架橋性モノマーMAおよびBDKとを種々の割合で混合し、実施例6～15、比較例2～6の計15種類の反応混合物を調製し、実施例1と同様にしてゲル膜を調製し、同様にイオン伝導度、耐熱性、柔軟性を評価した。結果を表2に示す。

【0060】

表 2 に示す結果から明らかなように、比較例 2 および 3 においては、紫外線照射した後の試料が溶液状であり、全く耐熱性がなかった。また、比較例 4 および 5 のゲル膜は、硬いゲル状で、耐熱性があるものの、脆く柔軟性に劣るものであり、特に比較例 5 のゲル膜は、脆く、ハンドリングが困難であり、電気化学特性を評価するためのセルを組み立てることが困難であった。

【 0 0 6 1 】

これらの比較例に対して、本発明に係る実施例 6 ～ 1 5 は、適度な柔軟性があり、ハンドリングも容易であり、イオン伝導度、耐熱性にも優れていた。

【 0 0 6 2 】

これらの結果から、本発明の非架橋ポリマーと架橋性モノマーの適切な比率は $1 / 0.1 \sim 1 / 2$ 程度であり、非水系溶媒は少なくとも非架橋ポリマーの重量の 3 倍以上が必要と判断される。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

	非架橋ポリマー PA (g)	電解質 溶液 EA (g)	架橋性 モノマー MA (g)	非架橋ポリマー/ 架橋性モノマー (重量比)	BDK (g)	イオン 伝導度 (mS/cm)	耐熱性	柔軟性
比較例 2	3	97	0.2	1/0.07	0.01	3.5	不良	溶液状
比較例 3	5	95	0.2	1/0.04	0.01	3.6	不良	溶液状
実施例 6	5	95	0.5	1/0.1	0.02	3.2	可	良
実施例 7	5	95	5.0	1/1	0.10	3.0	良	良
実施例 8	5	95	10.0	1/2	0.20	2.8	良	良
実施例 9	7	93	3.5	1/0.5	0.10	3.1	良	良
実施例 10	7	93	7.0	1/1	0.20	2.9	良	良
実施例 11	10	90	2.5	1/0.4	0.10	3.2	良	良
実施例 12	10	90	5.0	1/0.5	0.20	2.7	良	良
実施例 13	15	85	5.0	1/0.33	0.20	2.5	良	良
実施例 14	20	80	2.5	1/0.125	0.12	1.8	良	可
実施例 15	25	75	2.5	1/0.1	0.12	1.2	良	可
比較例 4	30	70	5.0	1/0.17	0.20	0.5	良	不良
比較例 5	30	70	10.0	1/0.33	0.40	測定不能	良	不良

【0064】

実施例 16～18 および比較例 6～7

エチレンとアクリル酸のモル比が 90:10 で重量平均分子量が約 70,000 のエチレン/アクリル酸共重合体に片末端エチル化ポリエチレングリコール（重合度 $n=6$ ）を 140℃ で反応させてエステル化するに際して、エステル化時間を 4、8、12、16、24 時間と変化させ、エステル化反応率、即ち残存アクリル酸量の異なる 5 種の非架橋ポリマーを合成した。これらの非架橋ポリマー

を 30℃ のエタノールに 4 時間浸漬して、未反応片末端エチル化ポリエチレングリコールを抽出した。この抽出操作を 7 回繰り返して、未反応片末端エチル化ポリエチレングリコールの含有量を 1 % 以下に調整した。各非架橋ポリマーの残存アクリル酸量は、12.5 %、7.3 %、4.8 %、2.4 %、0.8 % であった。

【0065】

各非架橋ポリマー 7.5 g を電解質溶液 EA92.5 g に溶解し、それぞれ架橋性モノマー MA7.5 と BDK0.3 g を加えて反応混合物を調製した。

【0066】

これらの反応混合物を用いて実施例 1 と同様にゲル膜を調製し、その電気化学特性（初期界面抵抗とイオン伝導度）を評価した。結果を表 3 に示す。これらのゲル膜の耐熱性と柔軟性も評価したが、いずれも良であり、耐熱性と柔軟性には問題がないが、アクリル酸含有量が 12 %、7 % の比較例 6 および 7 においてはイオン伝導度が低く、リチウム金属箔とゲル膜との初期界面抵抗が著しく高く、ゲル電解質としては不適切なものであった。それに対してアクリル酸量が 5 % 以下である場合は、イオン伝導度も高く、初期界面抵抗も低く優れたポリマーゲル電解質組成物が得られた。

【0067】

【表 3】

	残存アクリル酸 含有量 (%)	イオン伝導度 mS/cm	初期界面抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
比較例 6	12.5	0.8	1200
比較例 7	7.3	1.5	850
実施例 16	4.8	2.5	350
実施例 17	2.4	2.8	150
実施例 18	0.8	3.3	100

【0068】

実施例 19 ～ 21 および比較例 8

エチレンとメタクリル酸のモル比が 92 : 8 で、重量平均分子量が約 50,000

00のエチレン/メタクリル酸共重合体に片末端エチル化ポリエチレングリコール（重合度 $n=9$ ）を24時間反応させてエステル化し、未反応メタクリル酸含有量1.5%の非架橋ポリマーを調製した。なお、エステル化後に30℃のエタノールで未反応の片末端エチル化ポリエチレングリコール（以下、単に未反応物と称する）を抽出除去するに際して、抽出回数を1、3、5、7回と変化させ、未反応物が24%、9%、3%、1%の4水準の非架橋ポリマーを得た。

【0069】

各非架橋ポリマー6gを電解質溶液EA94gに溶解し、架橋性モノマーMAを8gと、BDK0.3gを加えて各反応混合物を調製した。

【0070】

この各反応混合物を用いて実施例1と同じ方法によりゲル膜を調製し、同様に評価した。結果を表4に示す。表4からわかるように、未反応物が10%以下の非架橋ポリマーから得られたゲル膜はイオン伝導性が高く、金属リチウム箔との界面抵抗も低く、優れたポリマーゲル電解質である。

【0071】

【表4】

	残存未反応物 含有量(%)	イオン伝導度 mS/cm	初期界面抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
比較例8	24	0.5	950
実施例19	9	2.2	350
実施例20	3	2.9	180
実施例21	1	3.3	120

【0072】

実施例22～25

本発明の非架橋ポリマーPA7.5gを電解質溶液EA92.5gに溶解した溶液を調製し、この溶液各10gに、架橋性モノマーとして、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、N-メチロールメタクリルアミド、3-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはグリシジルアクリレートを0.75gと、重合触媒として、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル）0

0.1 gを加えて4種類の反応混合物を調製した。

【0073】

この各反応混合物を実施例1と同様に、テフロンシート上にハンドコーターで300 μ mの厚さに成型し、これを70℃で90分加熱することにより、ゲル膜を調製した。これらのゲル膜について、実施例1と同様に、電気化学特性、耐熱性、柔軟性を評価した。結果を表5に示す。表5からわかるように、これら4種の膜状ゲル組成物は、いずれもイオン伝導性も高く、耐熱性や柔軟性も良好であった。

【0074】

【表5】

	架橋性モノマー	イオン伝導度 mS/cm	耐熱性	柔軟性
実施例 22	1, 6-ヘキサンジオール ジメタクリレート	2.4	良	良
実施例 23	N-メチロールメタクリルアミド	2.7	良	良
実施例 24	3-ヒドロキシエチル メタクリレート	2.1	良	良
実施例 25	グリシジルアクリレート	2.3	良	良

【0075】

実施例26～27

非架橋ポリマーPA7.5 gを電解質溶液EA91 gとジエチレングリコール1.5 gの混合溶液に溶解し、この溶液各10 gに、架橋性モノマーとして4, 4'-ジフェニルジイソシアナートまたはトリフェニルメタントリイソシアナートを0.5 g加えて調製した溶液を、実施例1と同様に、テフロンシート上にハンドコーターで0.3 mmの厚さに成型し、これを70℃で90分加熱することにより、ゲル膜を調製した。

【0076】

この2種のゲル膜を実施例1と同様に電気化学特性、耐熱性、柔軟性を評価した。結果を表6に示す。表6からわかるように、この2種のゲル膜はイオン伝導

度、耐熱性、柔軟性のいずれも優れた特性を示した。

【0077】

【表6】

	架橋性モノマー	イオン伝導度 mS/cm	耐熱性	柔軟性
実施例 26	4,4'-ジフェニル ジイソシアナート	2.0	良	良
実施例 27	トリフェニルメタン トリイソシアナート	1.8	良	良

【0078】

実施例 28～30

実施例 21 と同じ非架橋ポリマー 0.75 g を、支持電解質として LiPF_6 を 1 モル／リットル含む $\text{EC}/\text{DEC} = 1/2$ (体積比)、 $\text{EC}/\text{DMC} = 1/2$ (体積比)、 $\text{EC}/\text{MEC} = 1/2$ (体積比) の 3 種の非水系溶媒 9.25 g に溶解し、3 種のポリマー溶液を調製し、それぞれに架橋性モノマーとしてポリエチレングリコール ($n=14$) のジメタクリレート 0.5 g と BDK 0.02 g を加えた。各反応混合物を用いて、実施例 1 と同様にしてゲル膜を調製した。

【0079】

これら 3 種のゲル膜について実施例 1 と同様に電気化学特性、耐熱性、柔軟性を評価した。結果を表 7 に示す。表 7 からわかるように、この 3 種のゲル組成物は高いイオン伝導性があり、耐熱性、柔軟性にも優れていた。

【0080】

【表7】

	非水系溶媒	イオン伝導度 mS/cm	耐熱性	柔軟性
実施例 28	$\text{EC}/\text{DEC} = 1/2$ (体積比)	3.8	良	良
実施例 29	$\text{EC}/\text{DMC} = 1/2$ (体積比)	4.0	良	良
実施例 30	$\text{EC}/\text{MEC} = 1/2$ (体積比)	4.3	良	良

【0081】

実施例 3 1

実施例 2 1 と同じ非架橋ポリマー 75 g を、支持電解質として LiPF_6 を 1 モル／リットル含む $\text{EC}/\text{DEC} = 1/2$ (体積比) 925 g に溶解し、これに架橋性モノマー MA 50 g を加えた反応混合物を、アルミニウム箔を集電体としたコバルト酸リチウム正極材料 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) のシート上に、ハンドコーターを用いて厚さ $100\ \mu\text{m}$ に塗工した後、電子線照射装置 (岩崎電気製 CB 250 / 30 / 20 mA 型) を用いて、精製窒素ガス雰囲気中で、加速電圧 200 kV、ビーム電流 10 mA、通過速度 10 m / 分で、約 1 秒間電子線照射を行い、正極材料と一体化したゲル組成物 (複合体) を作製した。この際の電子線照射線量は 100 キログレイ (kGy) であった。

【0082】

得られた複合体をアルゴン雰囲気グローブボックス内で金属リチウム箔 (厚さ $50\ \mu\text{m}$) と張り合わせてモデルセルを作製し、実施例 1 と同じ装置でその電気化学特性を評価した。その結果、イオン伝導度は、 $2.5\ \text{mS}/\text{cm}$ であり、バルク抵抗は $40\ \Omega \cdot \text{cm}$ であり、このゲル電解質組成物は、優れたイオン伝導性と安定したバルク抵抗を示すことがわかった。

【0083】

実施例 3 2

実施例 2 1 と同じ非架橋ポリマー 75 g を、支持電解質として LiPF_6 を 1 モル／リットル含む $\text{EC}/\text{DEC} = 1/2$ (体積比) 925 g に溶解し、これに架橋性モノマー MA 50 g と BDK 2 g を加えた反応混合物を、アルミニウム箔を集電体としたコバルト酸リチウム正極材料 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) のシート上に、ハンドコーターを用いて厚さ $100\ \mu\text{m}$ に塗工した後、実施例 1 と同様にして紫外線照射を行い、正極材料と一体化したゲル組成物 (複合体) を作製した。

【0084】

この複合体をアルゴン雰囲気グローブボックス内で金属リチウム箔 (厚さ $50\ \mu\text{m}$) と張り合わせてモデルセルを作製し、実施例 3 1 と同様に電気化学特性を評価した。その結果、イオン伝導度は、 $2.7\ \text{mS}/\text{cm}$ であり、バルク抵抗は $37\ \Omega \cdot \text{cm}$ であり、このゲル電解質組成物は、優れたイオン伝導性と安定し

たバルク抵抗を示すことがわかった。

【0085】

実施例 3 3

エチレンとプロピレンとメタクリル酸のモル比が 5 0 : 3 5 : 1 5 であり、重量平均分子量が約 5 0, 0 0 0 のエチレン／プロピレン／メタクリル酸 3 元共重合体に片末端メチル化ポリエチレングリコール（重合度 $n = 9$ ）を 1 4 0℃で 2 4 時間反応させてエステル化し、3 0℃のエタノールに 4 時間浸漬して未反応片末端メチル化ポリエチレングリコールを抽出した。得られた非架橋ポリマー中のメタクリル酸含有量は 3. 5 %、未反応片末端メチル化ポリエチレングリコールの含有量は 1. 4 %であった。

【0086】

この非架橋ポリマー 8 g を電解質溶液 E A 9 2 g に溶解し、架橋性モノマー M A 8 g と B D K 0. 4 g を加えて反応混合物を調製した。

【0087】

この反応混合物を用いて実施例 1 と同様にしてゲル膜を調製し、その電気化学特性（初期界面抵抗とイオン伝導度）を評価した。

【0088】

その結果、このゲル膜のイオン伝導度は、2. 3 m S / c m であり、耐熱性も柔軟性も良好であった。

【0089】

実施例 3 4

<デンドライト生成に対する抑制効果>

実施例 2 1 と同じ組成のポリマーゲル膜を作製した。ただし、膜の厚さは、1 0 0 μ m であった。厚さ 1 0 0 μ m、3 × 3 c m 角の金属リチウム箔を 2 枚用い、ポリマーゲル膜をサンドイッチ状に挟み、両面に厚さ 2 m m のガラス板を重ね、クリップで固定し、評価用セルとした。

【0090】

3 m A / c m²で 1 時間の定電流電界を行った後、リチウム箔とポリマーゲル膜との界面付近を C C D カメラを用いて観察した。リチウム箔表面は平滑であり

、本実施例のポリマーゲル膜は、リチウム箔界面に顕著なデンドライトを発生させないことがわかった。

【0091】

実施例 35

<充放電サイクル特性>

アルミニウム集電体上に塗工されたコバルト酸リチウムを正極とし、リチウム金属を負極として、実施例 32 のポリマーゲル膜組成と製造方法を用いて図 1 に示す試験セルを作製した。図 1 において、符号 11 は、負極であり、符号 12 は、コバルト酸リチウム（図示せず）が塗工されたアルミニウム集電体である。負極 11 と正極との間にポリマーゲル膜 13 が介挿されている。負極 11 とアルミニウム集電体 12 には、それぞれ、充放電特性測定装置 16 との電氣的接続を達成するためのニッケル箔 14、15 が設けられている。測定装置 16 としては、計測技研 BS2500 を用いた。本実施例において、ポリマーゲル膜 13 の厚さは $100\ \mu\text{m}$ であった。

【0092】

この試験セルを用いて、 0.25 mA/cm^2 の電流密度で、カットオフ電圧を 4.3 V に設定して定電流モードで充電を行い、放電についても同じ電流密度でカットオフ電圧を 2.5 V に設定して、 20°C で充放電サイクルを行った。5 サイクル目の充放電特性を図 2 (a) に示すように、 $3.8\sim 4.0\text{ V}$ という高い出力電圧と、図 2 (b) に示すように 90% 以上の高いクーロン効率が得られたことから、高い充放電効率を示すリチウム二次電池を作製することができることが見いだされ、本発明のポリマーゲルが高性能リチウム二次電池の電解質材料として優れていることがわかった。また、このセルでは、充放電を 100 回以上繰り返しても、初期特性の 90% 以上が維持されており、安定性のよいポリマーゲル電解質であることがわかった。

【0093】

実施例 36

実施例 21 と同じ非架橋ポリマー 60 g を、支持電解質として LiPF_6 を 1 モル／リットル含む EC と PC との体積比 1 : 2 の混合溶媒 925 g に溶解し、

これに架橋性モノマーMA 60 gとBDK 2.5 gを加えた反応混合物を調製した。コン反応混合物を厚さ30 μm 、目付け12 g/ m^2 のポリプロピレン製の不織布に-50 kPaの減圧下で含浸させた。この含浸不織布を、実施例32と同じ正極材料（厚さ100 μm ）のシート上に載せ、同様に紫外線照射を行い、正極材料および不織布（セパレータとして作用する）と一体化したゲル組成物（複合体）を作製した。

【0094】

この複合体を、実施例32と同様に、金属リチウム箔（厚さ50 μm ）と張り合わせてモデルセルを作製し、同様に電気化学特性を評価した。その結果、イオン伝導度は、1.5 mS/cmであり、バルク抵抗は67 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、このゲル電解質組成物は、優れたイオン伝導性を示すことがわかった。

【0095】

実施例37

比表面積が2000 m^2/g の活性炭素繊維をアルミニウム箔の表面に250 g/ m^2 の厚さで塗工したものを集電極として用いた。この集電極の表面に、厚さが0.1 mm程度となるように、実施例3の反応混合物（ただし、電解質溶液としては、1モル/リットルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーを含むプロピレンカーボネート（PC）溶液を用いた）を塗布した後、同様にUVを照射してゲル化させてポリマーゲル膜被覆電極を作製した。

【0096】

こうして得たゲル膜被覆電極を20×20 mmの大きさに2枚切り出し、ゲル膜同士が接するように張り合わせた後、2枚のニッケル板と2枚のガラス板で挟みクリップで留めることによって図3に示すような試験セルを作製した。図3において、符号21aおよび21bは、アルミニウム箔、符号22aおよび22bは、活性炭素繊維層、符号23aおよび23bは、ポリマーゲル膜、符号24aおよび24bは、ニッケル板（リード電極）、符号25aおよび25bは、ガラス板を示す。

【0097】

キャパシタ特性は、電流密度10 mA/cm²、カットオフ電圧2 Vで定電流

充放電での測定を行った。測定は、23℃で、アルゴンガス雰囲気下のドライボックス中で行った。得られた容量は、0.5～0.8 F/cm²、内部抵抗は、1.9～3 Ωであった。

【0098】

実施例 38

既に、本発明者の一人である小山グループから発表されている報文 (Electrochimica Acta, 40 (2), 227-232 (1995)) と基本的に同一の電極材料、すなわち酸化インジウム・酸化スズ (ITO) がコーティングされた光透過性導電性ガラス (ITO ガラス) 上に、酸化タングステン (WO₃) 薄膜を 0.4 μm およびプルシアンブルー (PB) 薄膜を 0.4 μm コーティングした電極をそれぞれ動作電極および対極として用い、図 4 のセル構造でエレクトロクロミックディスプレイ (ECD) 特性を評価した。図 4 において、符号 31a および 31b はガラス板、符号 32a および 32b は、ITO 膜、符号 33a および 33b は、それぞれ、WO₃ 薄膜および PB 薄膜、符号 34 は、ポリマーゲル電解質、符号 35 はスペーサである。ここで用いた電解質は、実施例 21 のポリマーゲル電解質組成 (ただし、電解質溶液としては、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に支持電解質として 1 モル/リットル (1 M) 濃度となるように LiBF₄) を溶解したものを使用した) と製法を用い、100 μm の厚さに調製した。

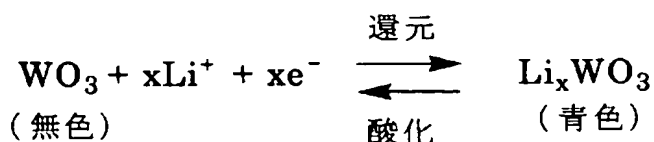
【0099】

酸化タングステン薄膜電極および PB 薄膜電極をそれぞれ独立に、本発明のポリマーゲル電解質中と本発明のポリマーゲルを含まない電解質溶液中とで、サイクリックボルタモグラム (CV) を測定して結果を比較してみると、ほぼ同一の電流-電位曲線が得られていることがわかった。また、このとき、下記反応式 1 および反応式 2 で表される酸化還元反応に伴う発色/脱色が生起していることが観察できた。

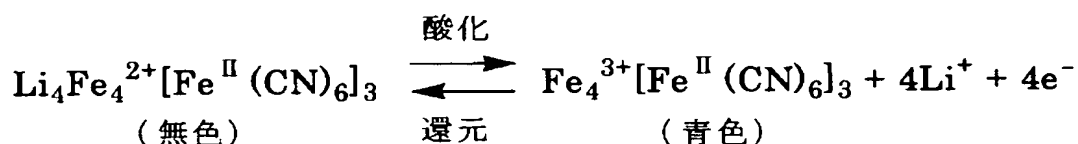
【0100】

【化1】

<反応式1>



<反応式2>



【0101】

次に、図4に示すECD試験セルで、酸化タングステンへの印加電圧を-0.5Vおよび+1.0Vに設定したときの波長650nmでの光透過率の変化を図5に示す(20℃で測定)。このときの着色および消色の応答時間は、約60秒以内であり、かつ10万回以上の繰り返し後も、その応答特性の減少は10%以下であった。

【0102】

以上のことから、本発明のポリマーゲル電解質は、ECDの原理に基づく表示素子、調光ガラスおよび調光ミラー用電解質として用いることができることがわかる。

【0103】

実施例39

<イオン伝導度とリチウムイオン輸率>

エチレンとアクリル酸のモル比が92:8で重量平均分子量が約80,000のエチレン/アクリル酸共重合体に片末端メチル化ポリエチレングリコール(重合度n=9)を140℃で24時間反応させてエステル化させたポリマーを30℃のエタノールで抽出して、未反応片末端メチル化ポリエチレングリコールを除

去した後乾燥した。得られた非架橋ポリマー中の未反応アクリル酸は、1.2%、残存片末端メチル化ポリエチレングリコールは0.3%であった。

【0104】

この非架橋ポリマー 3.5 g を電解質溶液 EA 91.5 g に溶解し、これにポリエチレングリコール（重合度 $n=4$ ）ジアクリレート 5.0 g と BDK 0.2 g とを加えた反応混合物溶液を用いて実施例 1 と同様にゲル膜を調製した。

【0105】

このゲル膜について、20℃においてリチウムイオンの輸率を測定した。

【0106】

なお、リチウムイオン輸率は下記式により算出した。

【0107】

$$\text{輸率} = I^S (dV - I^0 R_{e0}) / I^0 (dV - I^S R_{eS})$$

$$I^0 = dV / (R_{e0} + R_{b0})$$

ここに、 I^0 は、定電圧電解前の電流値、 I^S は、定電圧電解後の電流値、 R_{e0} は、定電圧電解前の界面抵抗、 R_{eS} は、定電圧電解後の界面抵抗、 R_{b0} は、定電圧電解前のバルク抵抗、 dV は、電解時にかけた電圧を表す。

【0108】

上記の関係式を用いて解析して得られた Li^+ イオンに対する輸率は、 0.23 ± 0.01 であった。この値からこのゲル電解質が、電解質として十分な特性をもつポリマー電解質であることがわかった。

【0109】

次に -20℃～80℃まで温度を変えて、このゲル膜のイオン伝導度を測定して、イオン伝導度の温度依存性を調べた。その測定結果を下記表 8 に示す。表 8 からわかるように、本ゲル膜は、0℃においても $1.0 \times 10^{-3} S/cm$ 以上の値を示し、低温におけるイオン伝導性にも優れていることが見出された。このゲル電解質をリチウム二次電池に用いた際には、優れた特性を示す可能性があると判断される。

【0110】

【表 8】

イオン伝導度(ms/cm)						
-20℃	-10℃	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃
0.59	0.85	1.13	2.10	3.43	4.99	5.46

【0111】

実施例 40

<CV測定による電位窓の測定>

実施例 39 と同じ反応混合物溶液を、ステンレス板（厚さ $100\ \mu\text{m}$ ）の上に塗布し、実施例 1 と同様に紫外線照射を行い、厚さ $500\ \mu\text{m}$ のゲル膜を作成し、対極には同じステンレス板を、参照極にはリチウム箔（厚さ $100\ \mu\text{m}$ ）を用いて 3 極式の電解セルを組み立てた。このセルを用いて掃引速度 $1\ \text{mV}/\text{秒}$ で $-0.5\ \text{V} \sim 6.5\ \text{V}$ （対 Li/Li^+ 電極）までサイクリックボルタモグラム（CV）測定を行った。

【0112】

得られた CV 曲線の酸化側では、およそ $4.3 \sim 4.5\ \text{V}$ 付近でポリマー自身もしくは溶媒などの酸化に基づくレドックスピークが見られた。したがって、このゲルの電位窓の正側は、およそ $4.3\ \text{V}$ であることがわかった。還元側では、 $0.0\ \text{V}$ 付近からリチウムイオンの還元反応に基づく還元波が見られた。また、 $0.0 \sim 4.3\ \text{V}$ 付近までの間は平坦であった。つまり、この $0.0 \sim 4.3\ \text{V}$ の電位領域では、何の化学反応も起こらず、安定した広範囲の電位窓をもつゲル電解質であることがわかった。

【0113】

実施例 41

アルミニウム集電体（厚さ $25\ \mu\text{m}$ ）上に塗工されたコバルト酸リチウム（膜厚 $88\ \mu\text{m}$ ）を正極とし、リチウム金属（厚さ $200\ \mu\text{m}$ ）を負極として実施例 39 と同じ反応混合物溶液を用いて、実施例 35 と同様にして膜厚 $100\ \mu\text{m}$ のゲル膜を作製した。これを実施例 35 と同様の方法を用いて電池特性を調べるための試験セルを作成した。 20°C で電位を、 $2.8\ \text{V}$ 、 $4.3\ \text{V}$ と設定し、充放電試験を行った。充放電モードは、 $0.25\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流モードとした。

。充放電の速度は 0.4 C で、レスト時間は 30 分とした。

【0114】

充放電サイクル試験の結果、この試験セルは 100 回目の充放電後においても初期特性の 92% の放電容量を保持していることがわかった。このことより、このゲル電解質が 2.8 ~ 4.3 V の電圧変化に対して安定的であることが実証された。

【0115】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のポリマーゲル電解質組成物は、80℃以上の高い耐熱性を有し、1 mS / cm 以上の優れたイオン伝導性を示すばかりでなく、柔軟性にも富んでいるため、電池を作製する際に、正極材料や負極材料と組み合わせて巻き取ることも可能である。さらに、正極材料または負極材料の表面に塗工してからゲル化させることにより、正極材料または負極材料と一体化したゲル組成物を製造することも容易であり、ゲル電解質と電極材料との密着性が良く、電極材料との界面抵抗も安定しており、高性能リチウムポリマー電池、電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスの製造が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

リチウム二次電池の充放電特性を測定するための測定セルを示す展開斜視図。

【図 2】

実施例 35 で測定したリチウム二次電池の充放電特性を示すグラフ。

【図 3】

キャパシタ構造を示す断面図。

【図 4】

エレクトロクロミック素子の概略断面図。

【図 5】

実施例 38 で作製したエレクトロクロミック素子の光透過特性を示すグラフ。

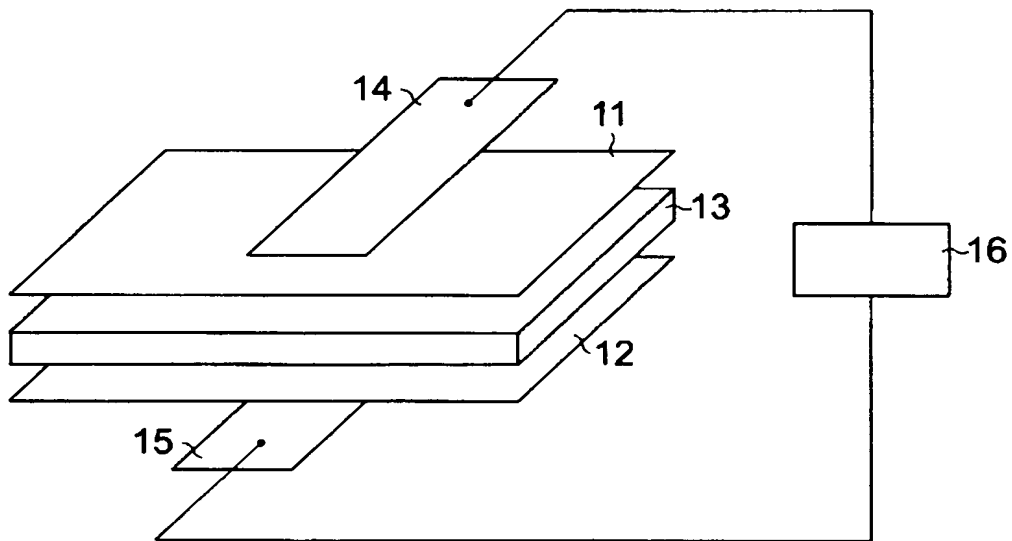
【符号の説明】

- 1 1…負極
- 1 2…コバルト酸リチウムが塗工されたアルミニウム集電体
- 1 3…ポリマーゲル膜
- 1 4, 1 5…ニッケル箔
- 1 6…充放電特性測定装置
- 2 1 a, 2 1 b…アルミニウム箔
- 2 2 a, 2 2 b…活性炭素繊維層
- 2 3 a, 2 3 b…ポリマーゲル膜
- 2 4 a, 2 4 b…ニッケル板（リード電極）
- 2 5 a, 2 5 b…ガラス板
- 3 1 a, 3 1 b…ガラス板
- 3 2 a, 3 2 b…ITO膜
- 3 3 a…WO₃薄膜
- 3 3 b…プルシアンブルー薄膜
- 3 4…ポリマーゲル電解質
- 3 5…スペーサ

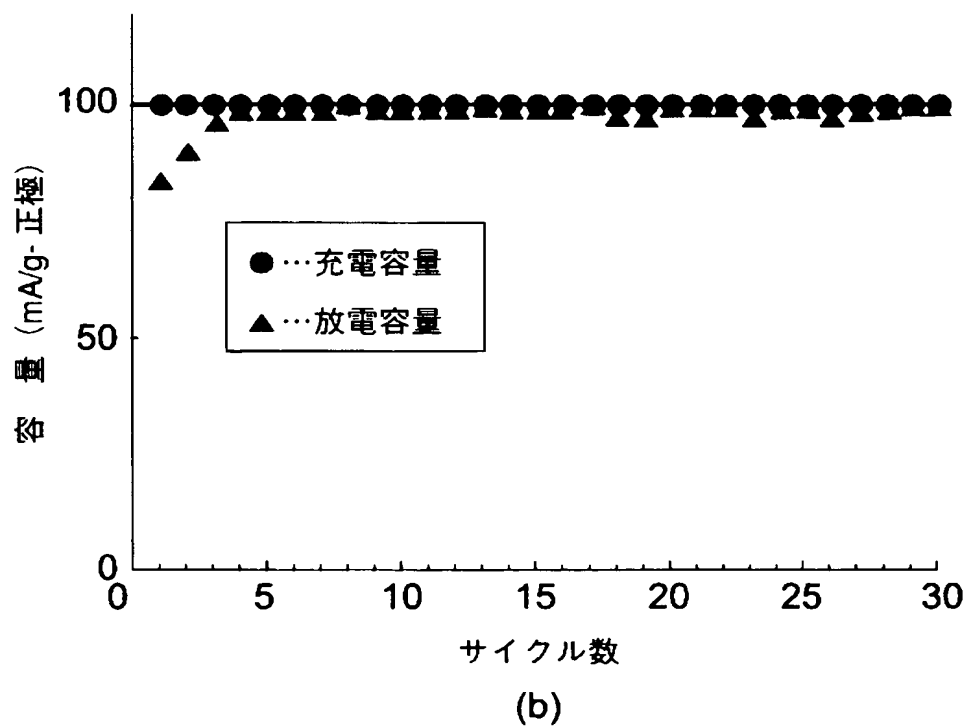
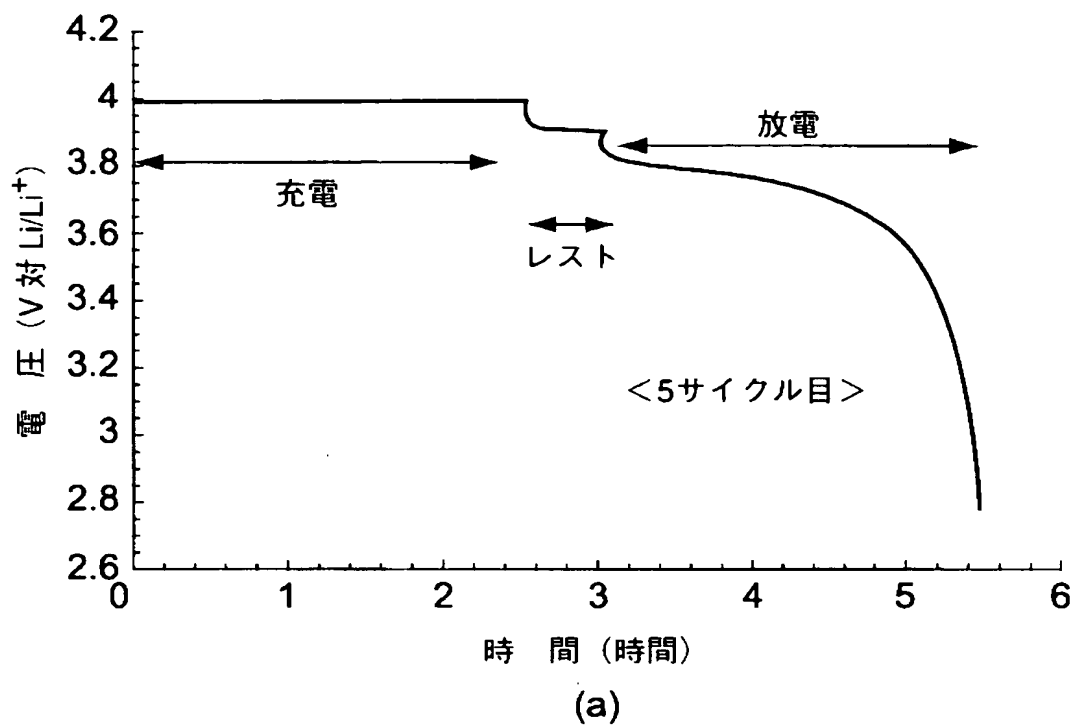
【書類名】

図面

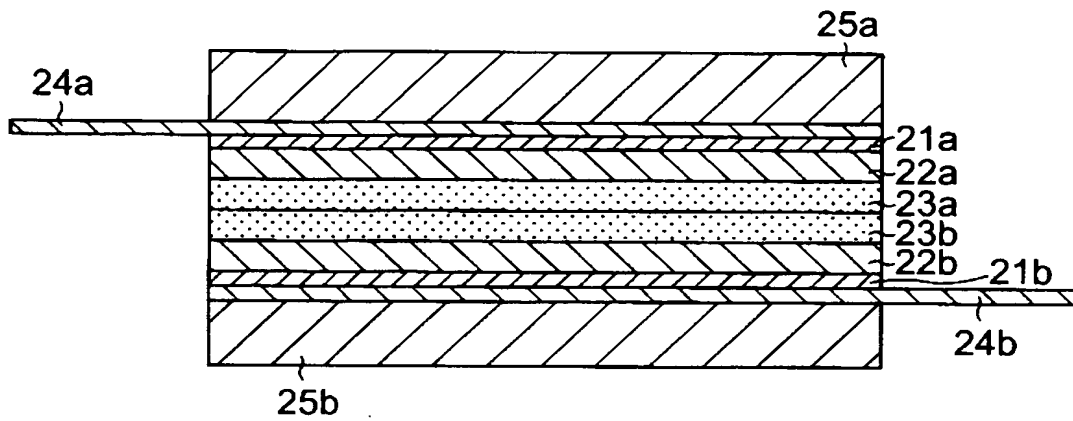
【図 1】



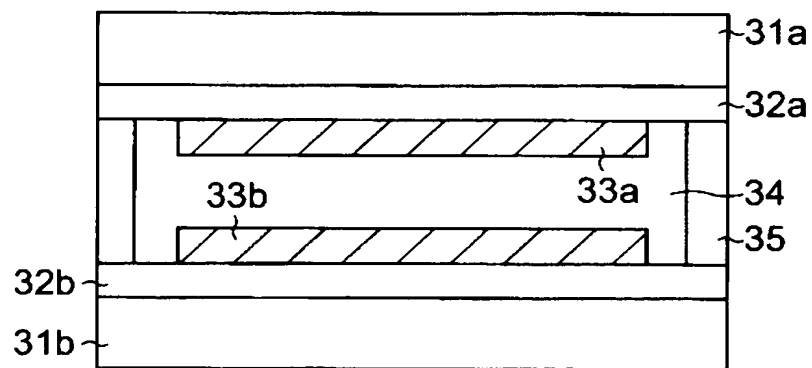
【図 2】



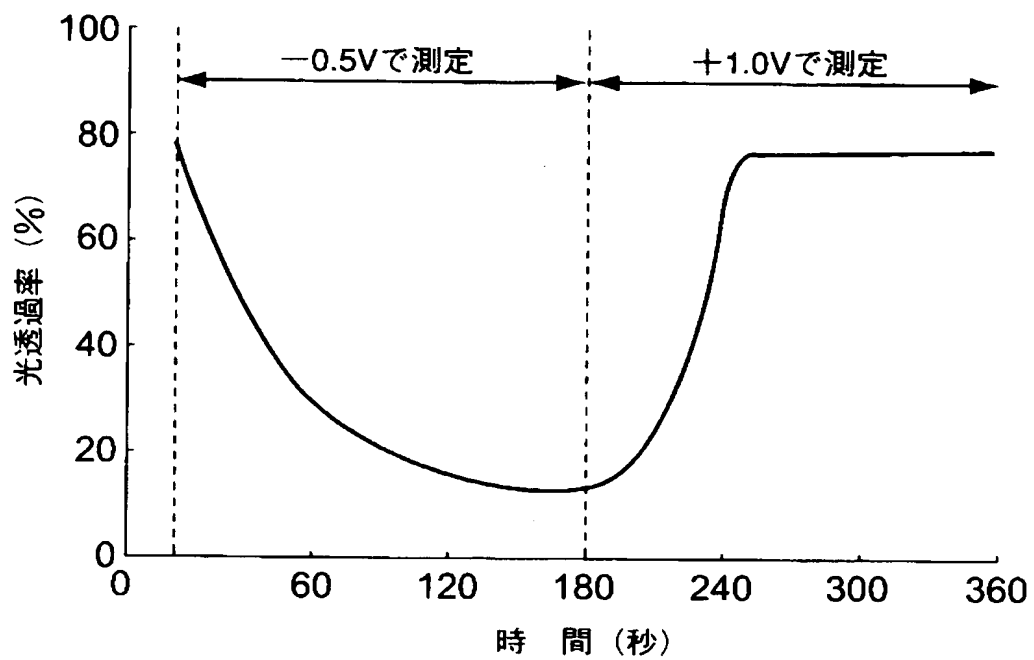
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゲルポリマー型リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスの材料として有用なイオン伝導性や耐熱性に優れ、かつ透明性のあるポリマーゲル電解質組成物を提供する。

【解決手段】 非水系溶媒中の電解質溶液を内包する 3 次元架橋構造の架橋ポリマーネットワークマトリックスと架橋ポリマーネットワークマトリックス内に包含される非架橋ポリマーを含む。非架橋ポリマーは、（a）エチレン単位および／またはプロピレン単位と、（b）一方の末端ヒドロキシル基が保護されたポリアルキレングリコールによりカルボキシル基がエステル化された不飽和カルボン酸単位とを含む。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 3 2 2 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 4 6 2 7]

- 1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 富山県下新川郡入善町青木 5 7 7 7 番地
 氏 名 白馬プラスチック工業株式会社

- 2 . 変更年月日 1 9 9 6 年 1 2 月 2 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 富山県下新川郡入善町青木 5 7 7 7 番地
 氏 名 シロウマサイエンス株式会社

特願 2 0 0 1 - 3 2 2 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 4 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿一丁目 7 番 2 号

氏 名

富士重工業株式会社

特願 2 0 0 1 - 3 2 2 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 4 0 1 3 6 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 6 月 2 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区東川崎町 1 丁目 3 番 3 号

氏 名

ケミプロ化成株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区京町 8 3 番地

氏 名

ケミプロ化成株式会社

特願 2 0 0 1 - 3 2 2 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 1 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 2 番 1 号

氏 名

三井物産株式会社

特願 2 0 0 1 - 3 2 2 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 9 0 3 7 3 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 3 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都武蔵野市吉祥寺東町 3 丁目 1 0 番 7 号

氏 名

小山 昇